

文章编号:1673-9981(2018)02-0134-05

新型白钨捕收剂在高钙白钨矿浮选中的试验研究*

周晓彤,陈远林,邓丽红,关通,付广钦

广东省资源综合利用研究所,稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,
广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室,广东 广州 510650

摘要:CHC和THC分别是以地沟油、植物油脚为原料研发的新型白钨矿捕收剂.对原矿品位 WO_3 0.24%, CaF_2 17.37%, $CaCO_3$ 23.71%,S 0.29%的高钙型白钨矿,在浮选后进行了白钨矿浮选捕收剂的对比试验研究.结果表明,捕收剂CHC和THC对白钨矿具有选择性捕收效果好的特点,且用量少、成本低于常规捕收剂731,是价廉物美的新型白钨矿捕收剂.捕收剂CHC和THC的研制成功对白钨矿浮选技术指标的提高以及废弃物再生利用具有重要意义.

关键词:新药剂;白钨矿;浮选;废弃物

中图分类号:TD954

文献标识码:A

钨是一种不可再生的稀有金属,在国民经济和国防建设中具有重要的战略地位.随着我国易选黑钨矿资源的日益开发,钨资源储量中白钨矿占比由40%升至70%,加大对白钨矿的开采利用刻不容缓.白钨矿的选矿主要是采用浮选法^[1],白钨矿浮选捕收剂包括脂肪酸类、膦酸类、螯合类阴离子捕收剂,季铵盐等阳离子捕收剂和氨基酸类两性捕收剂.其中,阳离子捕收剂和两性捕收剂多处于理论研究或实验室探索阶段,实际应用较少;阴离子捕收剂中膦酸类、螯合类的价格昂贵,应用最广的是脂肪酸类捕收剂.白钨矿常与萤石、方解石等含钙矿物共生^[2-3],白钨矿与这些脉石矿物含有相同的表面活性质点 Ca^{2+} , Ca^{2+} 与脂肪酸类捕收剂具有较强的结合能力.采用常规捕收剂如氧化石蜡皂,白钨矿与其他含钙脉石矿物分离难度大^[4-5].为了实现白钨矿选择性捕收,研究开发新型高效捕收剂是解决白钨矿与含钙脉石矿物浮选分离难题的关键,对我国钨行业可持续发展具有重要意义.

地沟油是失去食用价值的油脂废弃物,对城市环境会造成严重污染,如重返餐桌,还将危害人体健康.

植物油脚是油脂生产过程中的下脚料.以废弃油为原料生产化工产品,实现资源化利用是目前的研究热点之一.利用地沟油或植物油脚制备煤泥、磷矿等的浮选捕收剂的研究较多,并取得了良好的指标.有报道对地沟油进行皂化而合成胶磷矿捕收剂,皂化产品与HS表面活性剂复配使用,在减少药耗的同时可提高浮选指标,且皂化产品与HS活性剂质量比为7:3时最佳^[6].利用地沟油等废弃油脂制备白钨矿捕收剂方面鲜有报道,本文采用地沟油、植物油脚为原料制备了新型白钨矿捕收剂,该捕收剂具有选择性捕收效果好、药剂用量少、成本低于常规捕收剂731(氧化石蜡皂)等优点.新型白钨矿捕收剂的研制成功对白钨矿浮选技术指标的提高以及废弃物资源化利用具有重要意义.

1 原矿性质

原矿取自湖南某白钨矿,原矿多元素分析结果列于表1,钨物相的分析结果列于表2.原矿主要元素品位为 WO_3 0.24%, CaF_2 17.37%, $CaCO_3$

收稿日期:2018-06-04
* 基金项目:广东省省级科技计划项目(2015B070701022);广州市科技计划项目(201504010011);广东省科学院专项(2017GDASCX-0109)
作者简介:周晓彤(1967-),女,湖南武冈人,教授级高级工程师,本科.

23.71%, Mo 0.038%, Bi 0.081%, S 0.29%. 原矿含少量的辉钼矿、辉铋矿和黄铁矿等硫化矿. 原矿中钨矿物主要为白钨矿和黑钨矿, 占总钨质量分数分别为 68.03% 和 28.01%. 原矿中含钙脉石矿物主要为萤石和方解石, 因为 CaF_2 和 CaCO_3 含量较高, 被称为高钙型白钨矿.

白钨矿的嵌布粒度相对较粗, 并且较集中, 主要粒度范围为 0.02~0.16 mm. 黑钨矿的嵌布粒度偏

细, 主要粒级范围为 0.01~0.08 mm, 并且 0.01~0.02 mm 微细粒级黑钨矿占 40% 左右, 因此黑钨矿必须细磨才能解离. 辉钼矿和辉铋矿的粒度介于白钨矿和黑钨矿之间, 辉铋矿的粒度比辉钼矿略细. 主要有价矿物的嵌布粒度极不均匀, 在磨矿细度为 85%—0.074 mm 时, 辉钼矿、辉铋矿、白钨矿、黑钨矿和萤石的解离度分别为 95.20%, 93.05%, 97.84%, 88.44% 和 98.58%.

表 1 原矿化学多元素分析结果
Table 1 The multi-element analysis of raw ore

元素	WO ₃	Sn	Mo	Bi	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	CaCO ₃	CaF ₂
品位/%	0.24	0.038	0.038	0.081	0.0101	0.0142	0.056	5.86	0.60	23.71	17.37
元素	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	S	P	As	Be	Ce
品位/%	25.87	0.98	6.65	0.40	0.19	0.11	0.29	0.015	0.010	0.016	<0.005
元素	Se	Li	Re	Sb	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Zr	Rb	Sr	Y	Ta ₂ O ₅
品位/%	<0.005	0.004	<0.005	<0.005	0.15	3.5	0.008	0.011	<0.005	<0.005	0.007
元素	Nb ₂ O ₅	Cr	Sr								
品位/%	0.007	<0.005	<0.005								

注:1)单位 g/t.

表 2 原矿钨物相分析结果
Table 2 The tungsten phase analysis of raw ore

钨物相	WO ₃ 含量 w/%	WO ₃ 占有率/%
白钨矿	0.17	68.03
黑钨矿	0.070	28.01
钨华	0.0099	3.96
总钨	0.2499	100.00

2 试验结果与讨论

原矿经磨矿(磨矿细度 85%—0.074mm)后, 先进行硫浮选试验, 选硫尾矿再进行钨浮选试验研究.

2.1 原矿硫浮选试验研究

原矿含少量的钼铋等硫化矿, 为减少其对后续钨浮选的影响, 首先进行硫浮选试验. 硫浮选中采用一次粗选一次扫选, 粗选药剂用量为: Na_2CO_3 调整剂 125 g/t、SN-9 捕收剂 12.5 g/t、BK-205 起泡剂 2 g/t, 扫选药剂用量为: SN-9 捕收剂 5 g/t、BK-205

起泡剂 1 g/t. 经一粗一扫, 获得硫精矿主要元素品位为 Mo 2.86%, Bi 4.25%, WO_3 0.26%, CaF_2 12.65%, CaCO_3 21.70%, S 14.48%, 硫尾矿主要元素品位为 WO_3 0.23%, Mo 0.015%, Bi 0.03%, CaF_2 16.95%, CaCO_3 23.36%, S 0.14%, 硫精矿中主要元素回收率为 Mo 64.42%, Bi 56.30%, S 49.04%. WO_3 和 CaF_2 在硫精矿中的损失率分别为 1.04% 和 0.69%.

2.2 高钙白钨矿浮选捕收剂对比试验

以选硫尾矿为给矿, 采用 Na_2CO_3 与 TW-1^[7] 组合为调整剂、水玻璃为抑制剂进行钨浮选试验. 在 Na_2CO_3 用量 500 g/t、TW-1 用量 180 g/t, 水玻璃用量 4000 g/t 的条件下, 进行捕收剂对比试验研究, 其中 731 为传统的白钨矿捕收剂氧化石蜡皂, TAB-3^[5] 为原来自研发的白钨矿捕收剂, CHC 是以地沟油为原料最新研制的新型白钨捕收剂, THC 是以植物油脚为原料最新研制的新型白钨捕收剂, 试验结果列于表 3.

表 3 白钨捕收剂对比试验结果

Table 3 The results of contrast experiments of scheelite collectors

捕收剂及其 用量/(g·t ⁻¹)	给矿品位/%			钨精矿品位/%			WO ₃ 回收率/%	选矿 效率 ¹⁾
	WO ₃	CaF ₂	CaCO ₃	WO ₃	CaF ₂	CaCO ₃		
731 120	0.22	16.64	23.65	1.23	12.33	51.13	35.17	199
731 160	0.22	16.64	23.65	1.40	12.38	59.16	53.52	345
731 240	0.22	16.64	23.65	1.16	11.69	62.89	72.10	385
TAB-3 120	0.22	16.64	23.65	1.54	13.60	45.05	48.47	344
TAB-3 160	0.22	16.64	23.65	1.53	13.17	60.85	70.89	508
TAB-3 200	0.22	16.64	23.65	1.39	14.23	60.04	77.30	497
CHC 80	0.22	17.01	23.55	0.90	20.70	28.97	28.04	114
CHC 120	0.22	17.01	23.55	1.31	19.80	28.42	50.05	297
CHC 160	0.22	17.01	23.55	1.24	22.03	41.84	71.56	402
CHC 200	0.22	16.91	23.47	1.19	24.46	42.79	79.68	380
THC 80	0.23	16.85	23.71	1.54	18.51	33.72	47.49	317
THC 120	0.23	16.85	23.71	1.37	15.29	52.34	72.11	429
THC 140	0.23	16.29	23.60	1.11	16.40	52.71	75.19	340
THC 160	0.23	16.85	23.71	0.91	16.75	57.11	81.34	323

注:1)选矿效率=精矿品位/给矿品位×回收率。

由表 3 可知,随着 4 种捕收剂用量的增加,白钨矿的回收率均呈增加趋势。在钨精矿 WO₃ 品位相近的条件下,采用 CHC 和 THC 获得的钨回收率大于 731,且 CHC 和 THC 用量均低于 731 用量。在捕收剂用量为 160 g/t 的条件下,采用捕收剂 THC 的回收率最高,731 的回收率最低;TAB-3 的选择性捕收效果最好。

在钨精矿钨回收率大于 70% 的条件下,采用 731、TAB-3 两种捕收剂获得的钨精矿 CaCO₃ 品位均高达 60%;采用捕收剂 CHC 和 THC 获得的钨精矿 CaCO₃ 品位分别为 42%左右和 52%左右。特别采用 CHC 时,钨精矿钨回收率由 71.56%增加至 79.68%,CaCO₃ 品位由 41.84%增至 42.79%,仅提高 0.95%。由此可见,捕收剂 CHC 和 THC 对方解石的捕收作用较弱。采用 CHC 时,获得的钨精矿 CaF₂ 品位较高,说明 CHC 药剂对萤石的选择性捕收能力较好。综上所述,4 种捕收剂对方解石的捕收强弱顺序为: TAB-3>731>THC>CHC。在白钨矿与方解石的分离浮选中,CHC 药剂对白钨矿的选择性捕收效果较好。同时,CHC 药剂对萤石的捕收能

力也较好。

捕收剂 CHC 和 THC 用量分别为 160、120 g/t 时对钨的回收率,与 731 用量为 240 g/t 时的相近,但捕收剂 CHC 和 THC 的选择性较好,并且 CHC 和 THC 的价格与 731 的价格相近。因此,新型捕收剂 CHC 和 THC 的选择性和捕收性均好于常规捕收剂 731,并且药剂用量少、成本较低。

2.3 TW-1 用量对钨浮选的影响

以 Na₂CO₃ 与 TW-1 组合为调整剂,水玻璃为抑制剂,在碳酸钠 500 g/t、水玻璃 4000 g/t 的条件下,分别采用捕收剂 731(用量 240g/t)、TAB-3(用量 200g/t)、CHC(用量 200g/t)、THC(用量 160g/t)进行 TW-1 用量对白钨矿浮选影响的试验,试验结果如图 1~4 所示。由图 1 可知,用 731 作捕收剂时,随 TW-1 用量增加,钨精矿的回收率及富集比变化不大;TW-1 用量为 460 g/t 时,钨精矿富集比仅为 3 左右。由图 2~4 可知,分别采用 TAB-3、CHC、THC 作捕收剂时,随着 TW-1 用量增加,钨精矿回收率缓慢下降,富集比均呈上升趋势。TW-1 用量为 460 g/t 时,用 TAB-3 作捕收剂的精矿富集

比为 3.9. TW-1 用量为 440 g/t 时,用 CHC 和 THC 为捕收剂的精矿富集比分别达 6.9 和 5.1. 采用 4 种捕收剂得到的钨精矿富集比大小顺序依次为 CHC>THC>TAB-3>731,表明采用新型捕收剂 CHC 更有利于对白钨矿的选择性富集.

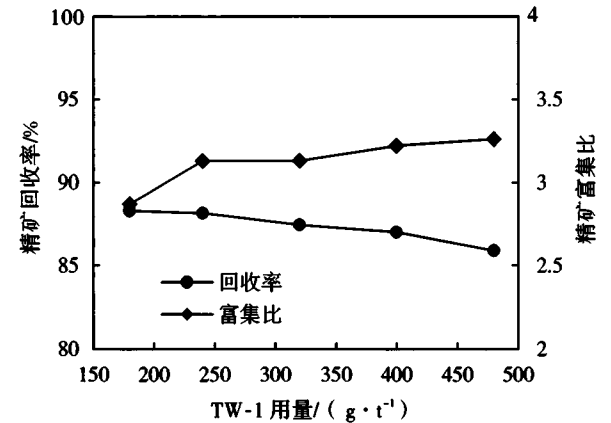


图 1 731 作捕收剂时 TW-1 用量对白钨矿浮选的影响
Fig. 1 The results of TW-1 dosage experiments with 731 as collector

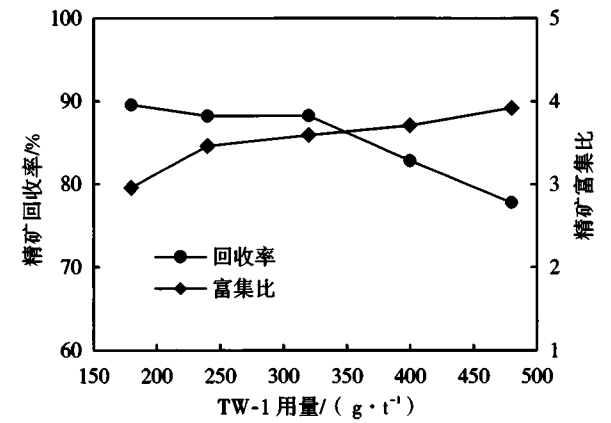


图 2 TAB-3 作捕收剂时 TW-1 用量对白钨矿浮选的影响
Fig. 2 The results of TW-1 dosage experiments with TAB-3 as collector

2.4 新型捕收剂 CHC 红外光谱分析

CHC 的红外光谱分析如图 5 所示. 由图 5 可知,在 3006.5 cm⁻¹和 707.7 cm⁻¹处为—CH=CH—的特征吸收峰,2923.6 cm⁻¹处为—CH₂—的非对称伸缩振动吸收峰,2854.1 cm⁻¹处为—CH₃的对称伸缩振动吸收峰,1666.2 cm⁻¹处为—COOH 中—C=O—的伸缩振动吸收峰,1564 cm⁻¹和 1438.6 cm⁻¹处为—COOH 中—OH 的特征吸收峰.—CH=CH—是不饱和烃链的基团,—CH₂—和

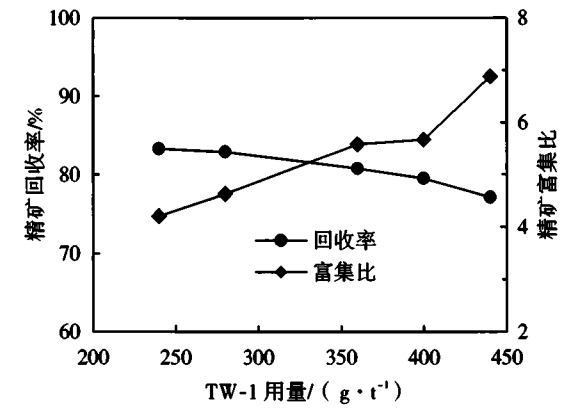


图 3 CHC 作捕收剂时 TW-1 用量对白钨矿浮选的影响
Fig. 3 The results of TW-1 dosage experiments with CHC as collector

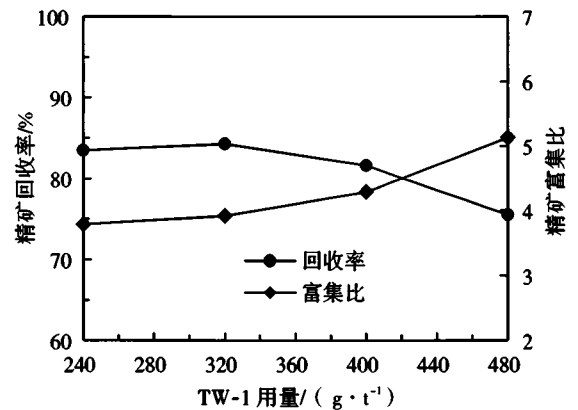


图 4 THC 作捕收剂时 TW-1 用量对白钨矿浮选的影响
Fig. 4 The results of TW-1 dosage experiments with THC as collector

—CH₃是饱和烃链的基团,—COOH 是脂肪酸特征基团. 这说明 CHC 为脂肪酸类捕收剂.

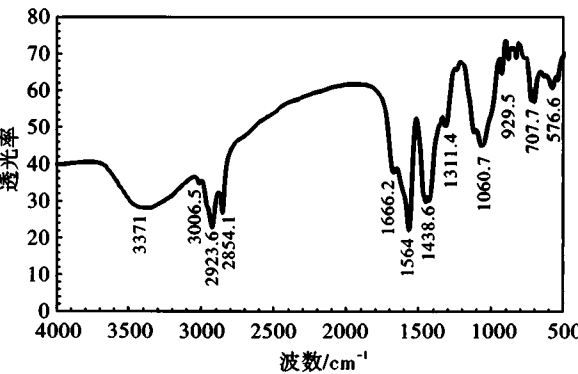


图 5 新型捕收剂 CHC 红外光谱图
Fig. 5 The infrared spectrum of the CHC new collector

3 结 论

(1)分别以地沟油、植物油脚为原料研究开发出的新型白钨捕收剂 CHC 和 THC,具有对白钨矿选择性捕收能力好、对方解石捕收力较弱的特点.与常规捕收剂 731 相比,药剂用量和成本减少,且浮选指标更好.捕收剂 CHC 与 THC 相比,CHC 选择性较强,THC 捕收能力较强.

(2)采用地沟油、植物油脚等废料研制的稀有金属钨捕收剂,具有药剂成本较低、浮选性能较好的特点.新药剂研究成功对我国的环保建设和资源高效回收具有重要的意义.

参考文献:

- [1] Filippov L O, Duverger A, Filippova I V, et al. Selective flotation of silicates Ca-bearing minerals: the role of nonionic reagent on cationic flotation [J]. Minerals Engineering, 2012, 36-38: 314-323.
- [2] DENG L Q, ZHAO G, ZHONG H, et al. Investigation on the selectivity of n-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2016, 33: 131-141.
- [3] LIU C, FENG Q M, ZHANG G, et al. Effect of depressants in the selective flotation of scheelite and calcite using oxidized paraffin soap as collector [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 157 (10): 210-215.
- [4] MARINAKIS K I, SHERGOLD H L. The mechanism of fatty acid and adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite[J]. Int J Miner Process, 1985, 14 (3): 161-176.
- [5] 周晓彤, 李英霞, 邓丽红, 等. 白钨矿与含钙脉石浮选分离的研究[J]. 中国矿业, 2014, 23 (2): 107-115.
- [6] 朱静, 葛英勇, 杨景皓, 等. 地沟油合成胶磷矿阴离子捕收剂[J]. 中国矿业, 2014, 23(7): 109-113.
- [7] 陈远林, 周晓彤, 邓丽红, 等. 高钙白钨矿浮选新药剂试验研究[J]. 材料研究与应用, 2017, 11 (14): 179-183.

Research on new type scheelite collectors in the flotation of high calcium-scheelite

ZHOU Xiaotong, CHEN Yuanlin, DENG Lihong, GUAN Tong, FU Guangqin

Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510650, China

Abstract: CHC is a kind of new type scheelite collector developed from gutter oil, and THC is a kind of new type scheelite collector developed from waste vegetable oil. After sulfur removing flotation for the raw ore (WO_3 0.24%, CaF_2 17.37%, CaCO_3 23.71%, S 0.29%), contrast experimental research on scheelite collectors was conducted. The results show that, CHC and THC possess the characteristics that good selectivity, low reagent consumption, and lower flotation cost than conventional collector such as 731, which is a new type of scheelite collector with excellent price and high quality. The successful development of CHC and THC brings great significance for the increase of flotation indexes of scheelite and the recycling of waste oil.

Key words: new reagent; scheelite; flotation; waste oil